

**High mirror****Patent number:** CN1329259**Publication date:** 2002-01-02**Inventor:** SHUNPEI TATSUMI (JP)**Applicant:** CANON KK (JP)**Classification:**- **international:** G02B5/08- **european:****Application number:** CN20010122099 20010601**Priority number(s):** JP20000165293 20000602; JP20000165308 20000602; JP20010105845 20010404**Also published as:**

US6535336 (B2)

US2002008914 (A1)

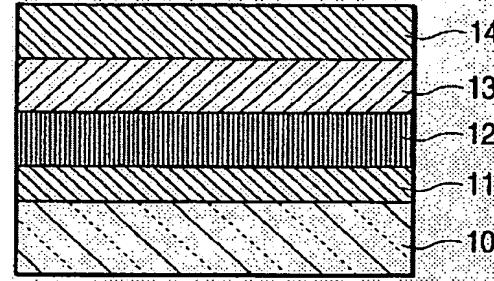
JP2002055213 (A)

**Report a data error here**

Abstract not available for CN1329259

Abstract of corresponding document: US2002008914

A high reflection mirror has a layer structure comprising on a substrate, a TiO<sub>x</sub> layer, an Ag layer, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer and a TiO<sub>2</sub> layer in this order, or alternatively on a substrate, an SiO<sub>x</sub> layer, a Cr layer, an Ag layer, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer and a TiO<sub>2</sub> layer in this order ( $1 \leq x \leq 2$ ). An SiO<sub>y</sub> protective layer may be formed on the top TiO<sub>2</sub> layer ( $1 \leq y \leq 2$ ). The high reflection mirror shows a high reflectance and a high durability and can be produced at a lower cost because of the reduced number of layers.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G02B 5/08

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01122099.6

[43] 公开日 2002 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 1329259A

[22] 申请日 2001.6.1 [21] 申请号 01122099.6

[30] 优先权

[32] 2000.6.2 [33] JP [31] 165293/2000

[32] 2000.6.2 [33] JP [31] 165308/2000

[32] 2001.4.4 [33] JP [31] 105845/2001

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 辰巳俊平

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所  
代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 高反射镜

[57] 摘要

一个高反射镜，具有包括依次位于基体上的  $TiO_x$  层、 $Ag$  层、 $Al_2O_3$  层和  $TiO_2$  层，或依次位于基体上的  $SiO_x$  层、 $Cr$  层、 $Ag$  层、 $Al_2O_3$  层、和  $TiO_2$  层 ( $1 \leq x \leq 2$ ) 的层结构。 $SiO_x$  保护层可形成在顶  $TiO_2$  层上 ( $1 \leq y \leq 2$ )。该高反射镜具有高的反射率和良好的耐用性，并因层数减少而能降低制作成本。

ISSN 1008-4274

## 权利要求书

## 1. 一种高反射镜，包括：

基体；

 $TiO_x$  层，形成在所述基体上，其中  $1 < x < 2$ ； $Ag$  层，形成在所述  $TiO_x$  层上； $Al_2O_3$  层，形成在所述  $Ag$  层上； $TiO_2$  层，形成在所述  $Al_2O_3$  层上。

## 2. 如权利要求 1 的高反射镜，进一步还包括：

形成在  $TiO_2$  层上的  $SiO_y$  层，其中  $1 < y < 2$ 。3. 如权利要求 2 的高反射镜，其中，所述  $SiO_y$  层膜厚度是  $1 \sim 10$  nm。

## 4. 如权利要求 1 所述的高反射镜，其中所述的光反射率在可见波长范围内不小于 97%。

5. 如权利要求 1 所述的高反射镜，其中不用加热所述基体即可形成所述的  $TiO_x$  层、 $Ag$  层、 $Al_2O_3$  层、和  $TiO_2$  层。6. 如权利要求 1 所述的高反射镜，其中所述  $TiO_x$  层的膜厚度为  $\lambda/4$ ，其中的  $\lambda$  表示设计主波长。7. 如权利要求 1 所述的高反射镜，其中所述  $Ag$  层的厚度为  $100 \sim 300$  nm。8. 如权利要求 1 所述的高反射镜，其中所述  $Al_2O_3$  层的膜厚度为  $\lambda/4$ ，其中的  $\lambda$  表示设计主波长。9. 如权利要求 1 所述的高反射镜，其中，所述  $TiO_2$  层的膜厚度为  $\lambda/4$ ，其中的  $\lambda$  表示设计主波长。

## 10. 一种高反射镜，包括：

基体；

 $SiO_x$  层，形成在所述基体上，其中  $1 < x < 2$ ； $Cr$  层，形成在  $SiO_x$  层上； $Ag$  层，形成在所述  $Cr$  层上； $Al_2O_3$  层，形成在所述  $Ag$  层上； $TiO_2$  层，形成在所述  $Al_2O_3$  层上。

## 11. 如权利要求 10 所述的高反射镜，还包括：

形成在  $TiO_2$  层上的  $SiO_y$  层，其中  $1 < y < 2$ 。

12. 如权利要求 11 所述的高反射镜，其中所述  $SiO_y$  层膜厚度为  $1 - 10$  nm。

13. 如权利要求 10 所述的高反射镜，其中所述的光反射率在可见波长范围内不小于 97%。

14. 如权利要求 10 所述的高反射镜，其中不用加热所述基体即可形成所述的  $SiO_x$  层、Cr 层、Ag 层、 $Al_2O_3$  层、和  $TiO_2$  层。

15. 如权利要求 10 所述的高反射镜，其中所述  $SiO_x$  层的膜厚度为  $\lambda / 2$ ，其中的  $\lambda$  表示设计主波长。

16. 如权利要求 10 所述的高反射镜，其中所述 Cr 层的膜厚度为  $1 - 50$  nm。

17. 如权利要求 10 所述的高反射镜，其中所述 Ag 层的厚度是  $100 - 300$  nm。

18. 如权利要求 10 所述的高反射镜，其中所述  $Al_2O_3$  层的膜厚度为  $\lambda / 4$ ，其中的  $\lambda$  表示设计主波长。

19. 如权利要求 10 所述的高反射镜，其中所述  $TiO_2$  层的膜厚度为  $\lambda / 4$ ，其中的  $\lambda$  表示设计主波长。

# 说 明 书

## 高反射镜

本发明涉及利用金属膜特有性能的高反射镜。更具体地说，本发明涉及包括最少膜数量并具有良好的粘结性和抗腐蚀性的可进行大批量制作且适用于诸如照相机、复印机或打印机等精密光学装置的高反射镜。

JP 2-109003A 公开了一种反射镜，该反射镜包括：基体，形成在基体上的金属氧化物中间层，叠置在中间层上的金属反射膜。如果需要，还设有覆盖在金属反射层上的保护膜。如果保护膜被制成反射性增加的结构，则必需以长时间和低生产率为代价涂覆不小于六层的具有低折射率的材料和具有高折射率的材料。另外，耐久性实验和其它实验已经证明，这种反射增加结构能够减小反射率。它的一些层因多层膜的缠绕复合内应力而可能剥离和悬浮，从而降低该薄膜的性能。

此外，从所形成膜的耐久性和稳定性来看，用二氧化硅或氟化镁制作这种低折射率材料的化合物时也会产生问题。

同时，JP 11-64612A 公开了在基层与 Ag 层之间插入  $\text{SiO}_2$  层所制作的反射镜。JP 52-40348A 公开了在塑料基体与金属膜之间插入  $\text{SiO}$  层所制作的反射镜。但是，Ag 层与  $\text{SiO}_2$  层的粘结、Ag 层与  $\text{SiO}$  层的粘结不是很好，且长期恒温恒湿实验证明：当具有大内应力的反射增加层叠置在 Ag 层上时，它会剥离和悬浮或出现开裂。

鉴于上述情况，本发明的目的是提供一种高反射镜以解决已有技术中存在的问题，该高反射镜具有高的反射率和良好的抗腐蚀性，以及对玻璃基体和塑料基体的良好粘结性，在制作该高反射镜时可减小总的薄数量，以改进生产率。

为实现上述目的，本发明提供一种高反射镜，该反射镜包括：

基体；

形成在所述基体上的  $\text{TiO}_x$  层，其中  $1 < x < 2$ ；

形成在  $\text{TiO}_x$  层上的 Ag 层；

形成在 Ag 层上的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层；和

形成在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层上的  $\text{TiO}_2$  层。

根据本发明另一方面提供的高反射镜包括：

基体；

形成在所述基体上的  $\text{SiO}_x$  层，其中  $1 < x < 2$ ；

形成在  $\text{SiO}_x$  层上的 Cr 层；

形成在 Cr 层上的 Ag 层；

形成在 Ag 层上的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层；和

形成在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层上的  $\text{TiO}_2$  层。

图 1 是本发明高反射镜第一实施方案的剖视图。

图 2 是本发明高反射镜第二实施方案的剖视图。

图 3 是在实例 1 观看到的反射率频谱特性曲线。

图 4 是在对比实例 1 中制成的高反射镜的剖视图。

图 5 是本发明高反射镜第三实施方案的剖视图。

图 6 是本发明高反射镜第四实施例的剖视图。

图 7 是在实例 3 观看到的反射率频谱特性曲线。

图 8 是在对比实例 2 中制成的高反射镜的剖视图。

下面结合附图更详细地说明本发明的优选实施方案。

图 1 是本发明高反射镜第一实施方案的剖视图。参看图 1，基体 10 由通常用于光学元件的材料制成。它可以是玻璃基体、或是诸如聚碳酸酯基体或是丙烯酸类树脂基体的（塑料）树脂基体。

$\text{TiO}_{x,11}$  层利用  $\text{TiO}_2$  或  $\text{TiO}$  作为原料制作、并覆盖在基体 10 上。注意这里  $1 < x < 2$ 。在膜形成过程中可引入或不引入氧。底涂层用于改善相对随后形成在其上的 Ag 层的层的粘结性，同时也改善制成的高反射镜的抗腐蚀性。底涂层具有的充分膜厚度是  $\lambda/4$  ( $\lambda$ ：设计主波长)，由于这一膜厚度在实际中不会导致在短波范围内减小反射率的问题，虽然这个问题一直是令人忧虑问题。

Ag 层 12 形成在所述的  $\text{TiO}_x$  层 11 的底涂层上。尽管 Ag 层 12 可用普通的电阻挡加热处理形成，但电子束 (EB) 蒸镀技术能够明显缩短形成该膜所需的时间。该层的适宜膜厚度在 100 与 300nm 之间。

而后， $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 13 形成在 Ag 层 12 上。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 13 是第三层，它与形成在其上的第四层的  $\text{TiO}_2$  层 14 作为保护层，并且是增加反射结构的低折射率介质层。

众所周知， $\text{Al}_2\text{O}_3$  层是一个致密的膜，所以它能形成充分的抵抗潮湿和划伤

的稳定膜层。诸如真空蒸镀或溅射的普通成膜技术可用于形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 13.

如以上所指出的,  $TiO_2$  层 14 形成在  $Al_2O_3$  层 13 上, 作为增加反射结构的高反射率介质层。由于  $TiO_2$  层可以在不加热基体的室温下显示出高反射率, 所以利用在  $Al_2O_3$  层上涂敷  $TiO_2$  层的两涂层结构可实现满意的反射增加效果。利用这种结构可制成显示极高反射率的高反射镜, 以便充分利用  $Ag$  层 12 的高反射特性。

图 2 是本发明高反射镜第二实施例的剖视图。在图 2 中与图 1 相同的部件使用相同的标号，并且不再进行说明。如图 2 所示，如果需要，可在  $TiO_2$  层 14 上再形成  $SiO_y$  ( $1 \leq y \leq 2$ ) 层 15。 $SiO_y$  层 15 最好具有小的膜厚度，以便不影响高反射镜的光谱特性。将  $SiO_y$  层 15 形成为顶层可进一步改善已制成的反射镜的耐用性。

第一和第二实施例具有的膜层总数分别只有 4 和 5 层那么少。所以这种高反射镜能以高的生产率进行生产。因此，本发明可以提供耐用的高反射镜，该反射镜具有高反射率和相对于根本不能被加热的树脂基体而言具有良好的粘结性，并且该反射镜适于充分开发高反射金属膜的特性。作为特定的实例，本发明提供耐用的高反射 Ag 反射镜，该反射镜在可见波长范围内具有 97% 或大的高反射率。

### (实例 1)

在这个实例中，具有图 1 所示结构的高反射镜用下述方式制作。在通过吹氮对聚碳酸酯基体 10 清洗之后，把基体 10 放入真空蒸镀系统，并将系统内的压力抽至  $1 \times 10^{-4}$  Pa。而后，通过反应气体引入管线将氧气引入系统以将内部压力调整到  $1 \times 10^{-2}$  Pa，并在这一压力下用电子枪加热  $TiO_2$ ，以使  $TiO_x$  层（这个实例中的  $TiO_2$ ）11 形成为 125 nm 的厚度。之后，通过电子束加热 Ag 使 Ag 层 12 形成为 150 nm 厚度的膜。接着，再通过引入氧气将内部压力调整为  $1 \times 10^{-2}$  Pa，在这个压力下借助电子枪使  $Al_2O_3$  沉积为  $\lambda_1/4$  的厚度（ $\lambda_1$ ：设计主波长），以产生  $Al_2O_3$  层 13。而后，在相同压力下借助电子枪、以与  $Al_2O_3$  层 13 相同的方式沉积  $TiO_2$  达  $\lambda_2/4$ （ $\lambda_2$ ：设计主波长）厚，形成  $TiO_2$  层 14。在上述形成底涂层的所有操作中，Ag 膜和反射增加膜可在不加热基体的情况下连续地进行制作。虽然在上述说明中，为了区分相应膜的形成步骤，设计主波长表示为  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$ ，但它们通常彼此相等。

图3表示本实例中制成的高反射镜反射率的光谱特性。从图3可知，在400

与 700 nm 之间的波长内反射率确实大于 97%。在图 3 中，水平轴表示波长 (nm)，垂直轴表示反射率 (%)。

(实例 2)

具有图 2 所示结构的高反射镜用以下所述的方式制作。按照实例 1 的处理方式，将  $TiO_x$  层（这个实例中的  $TiO_2$ ）11、Ag 层 12、 $Al_2O_3$  层 13、和  $TiO_2$  层 14 依次涂敷在聚碳酸酯基体 10 上。而后，在  $TiO_2$  层 14 上形成 10 nm 膜厚的  $SiO_y$  层 15。

(对比实例 1)

具有图 4 所示结构的高反射镜用以下所述的方式制作。首先，按实例 1 的方式在聚碳酸酯基体 20 上形成  $TiO_x$  层（这个实例中的  $TiO_2$ ）21 和 Ag 层 22。而后，用电子枪沉积  $\lambda/4$  厚度的  $SiO_2$  以产生  $SiO_2$  层 23，之后，按实例 1 的方式形成  $TiO_2$  层 24。

实例 1 和实例 2 的样品在经过常温常湿条件下的耐久性测试后的反射率方面、以及在带测试中所观察到的粘结效果方面都获得了很高的评价。此外，它们均未出现诸如云纹、膜开裂和/或膜剥离等问题。

另一方面，对比实例 1 的 Ag 层 22 和  $SiO_2$  层 23 在耐久性测试后进行的粘结效果测试中易于相互分离，这证明在粘结效果方面有缺陷。下面的表 1 总结出常温常湿测试的结果。

表 1

	常温常湿测试			
	粘结 (带测试)	云纹？	开裂？	剥离？
实例 1	好	无	无	无
实例 2	好	无	无	无
对比实例 1	差	无	无	无
实例 3	好	无	无	无
实例 4	好	无	无	无
对比实例 2	差	无	无	有

图 5 是本发明高反射镜第三实施例的剖视图。参考图 5，基体 30 由通常用于光学元件的材料制成。它可以是玻璃基体、或是诸如聚碳酸酯基体的（塑料）

树脂基体、或是丙烯酸树脂基体。

$\text{SiO}_x$  层 31 利用如  $\text{SiO}$  的原料通过在成膜处理过程中引入氧气而在基体 30 上制作，并涂敷在基体 30 上。而后，在其上形成薄  $\text{Cr}$  层 32。形成这些底涂层以改善与随后形成在其上的  $\text{Ag}$  层 33 的粘结性，并改善制成的高反射镜的抗腐蚀性。底涂层的  $\text{SiO}_x$  层 31 应具有  $\lambda/2$  的膜厚度（ $\lambda$ ：设计主波长）。 $\text{Cr}$  层 32 用于加强对  $\text{Ag}$  层 33 的粘结，且  $\text{Cr}$  层 32 具有 1~50nm 的充分的膜厚度，因为这种膜厚度不会产生令人忧虑的在短波范围内反射率减小的问题。

$\text{Ag}$  层 33 形成在底涂层的  $\text{SiO}_x$  层 31 和  $\text{Cr}$  层 32 之上。虽然可用普通的电阻加热处理形成  $\text{Ag}$  层 33，但使用电子束（EB）蒸镀技术能明显减少形成薄膜所需的时间。该层的膜厚度应在 100 与 300 nm 之间。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34 形成在  $\text{Ag}$  层 33 之上。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34 与形成在其上的  $\text{TiO}_2$  层 35 构成保护层，并用作反射率增加结构的低折射率介质层。

如众所周知的，由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34 是一个致密的膜，所以它可构成高抗湿和抗擦伤的牢固的膜层。诸如真空蒸镀或溅射的普通成膜技术可用于形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34。

$\text{TiO}_2$  层 35 作为反射增加结构的高折射率介质层而形成在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34 上。由于  $\text{TiO}_2$  层在不加热基体的室温下可显示高折射率，所以利用在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34 上涂敷  $\text{TiO}_2$  层 35 的双层结构可得到反射增加效果。以这种方式，可制成具有很高反射率的高反射镜，以便充分发挥  $\text{Ag}$  层 33 的高反射特性。

图 6 是本发明高反射镜第四实施例的剖视图。在图 6 中，与图 5 相同的部件使用相同的标号，并且不再进行说明。如图 6 所示，如果需要，可在  $\text{TiO}_2$  层 35 上形成  $\text{SiO}_y$  层 36。 $\text{SiO}_y$  层 36 的优选膜厚是 1~10 nm，以便不影响高反射镜的光谱特性。作为顶层的  $\text{SiO}_y$  层 36 可改善制成的反射镜的耐用性。

第三和第四实施例分别具有 5 和 6 层这么少的总膜层数。所以，这种高反射镜能以高的生产率进行制作。因此，本发明能提供耐用的高反射镜，该反射镜具有高反射率，对于根本不能加热的树脂基体具有良好的粘结性，并能充分地利用高反射金属膜的特性。作为具体实例，本发明可提供耐用的高反射的  $\text{Ag}$  反射镜，该反射镜在可见光波长范围具有 97% 或更大的高反射率。

（实例 3）

在这个实例中，具有与图 5 所示结构相同结构的高反射镜用下述方式制成。

在通过吹氮对聚碳酸酯基体 30 清洗之后，把基体 30 放入真空蒸镀系统，并将系统内的压力抽至  $1 \times 10^{-3}$  Pa。而后，通过反应气体引入管线将氧气引入系统以将内部压力调整到  $1.06 \times 10^{-2}$  Pa，并在这一压力下用电阻加热  $\text{SiO}_x$ ，以使  $\text{SiO}_x$  层 31 形成  $\lambda_1/4$  的光学厚度 ( $\lambda_1$ : 设计主波长)。而后，通过电子束加热使 Cr 层 32 形成为 20 nm 的膜厚度。之后，通过电子束加热 Ag 而使 Ag 层 33 形成为 150 nm 厚度的膜。接着，再通过引入氧气将内部压力调整为  $1 \times 10^{-2}$  Pa，在这个压力下借助电子枪使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  沉积为  $\lambda_2/4$  的厚度 ( $\lambda_2$ : 设计主波长)，以产生  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34。而后，在相同压力下借助电子枪，以与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34 相同的方式将  $\text{TiO}_2$  沉积为  $\lambda_3/4$  的厚度 ( $\lambda_3$ : 设计主波长) 而产生  $\text{TiO}_2$  层 35。在上述形成底涂层的所有操作中，Ag 膜和反射增加膜可在不加热基体的情况下连续地进行制作。虽然在上述说明中，为了区分相应膜的形成步骤，将设计主波长表示为  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  和  $\lambda_3$ ，但它们通常彼此相等。

图 7 表示这个实例中高反射镜反射率的频谱特性。如图 7 所示可知，反射率在 400 和 700 nm 范围内大于 97%。在图 7 中，水平轴表示波长，垂直轴表示反射率 (%)。

#### (实例 4)

具有如图 6 所示结构的高反射镜以下述方式制成。按照实施例 3 的方法依次将  $\text{SiO}_x$  层 31、Cr 层 32、Ag 层 33、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 34、和  $\text{TiO}_2$  层 35 涂敷在聚碳酸酯基体 30 上。而后，在  $\text{TiO}_2$  层 35 上形成 10 nm 的  $\text{SiO}_y$  层 36。

#### (对比实例 2)

具有如图 8 所示结构的高反射镜以下述方式制成。首先，按照实例 3 的方法将  $\text{SiO}_x$  层 41、Ag 层 43、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  层 44、和  $\text{TiO}_2$  层 45 涂敷在聚碳酸酯基体 40 上。于是，制成四层的高反射镜。

实例 3 和实例 4 的样品在经过常温常湿条件下的耐久性测试后的反射率方面、以及在带测试中所观察到的粘结效果方面都获得了很高的评价。此外，它们均未出现诸如云纹、膜开裂和/或膜剥离等问题。

另一方面，对比实例 2 的 Ag 层 43 和  $\text{SiO}_x$  层 41 在耐久性测试后进行的粘结效果测试中明显地悬浮或剥离和易于相互分离，这证明在粘结效果方面有缺陷。上面的表 1 总结出了这些样品的常温常湿测试的结果。

如上所述，本发明的高反射镜具有高的反射率和良好的耐用性，且能以低成本制作，并且由于明显减少了膜层总数而改进了生产效率。

## 说 明 书 附 图

图 1

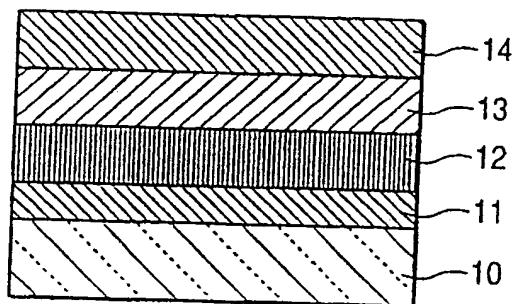


图 2

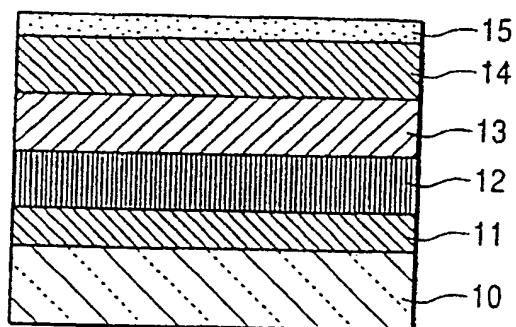


图 3

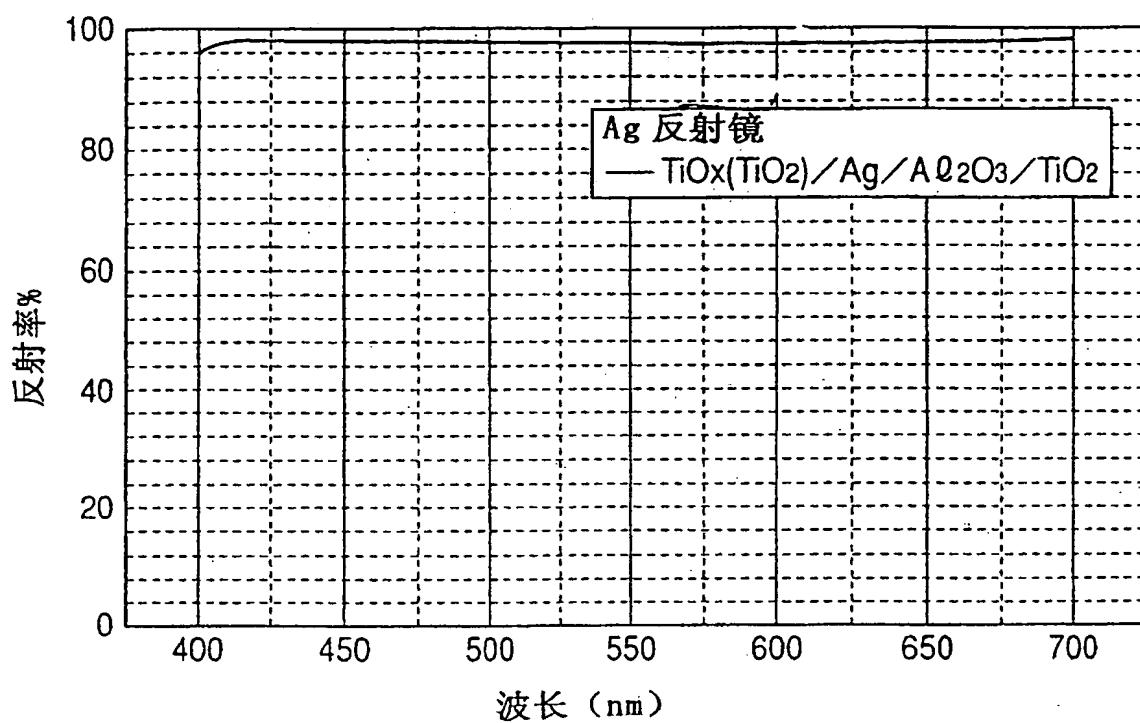
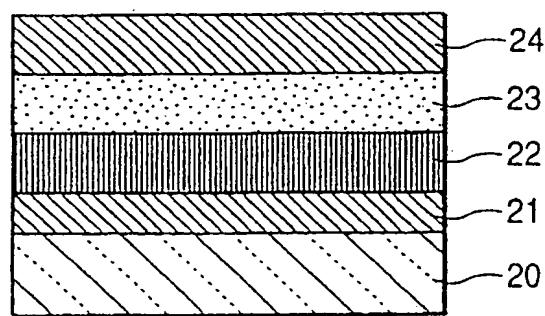


图 4



01-06-04

图 5

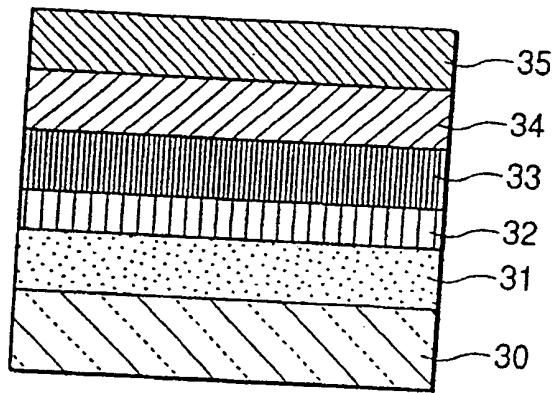


图 6

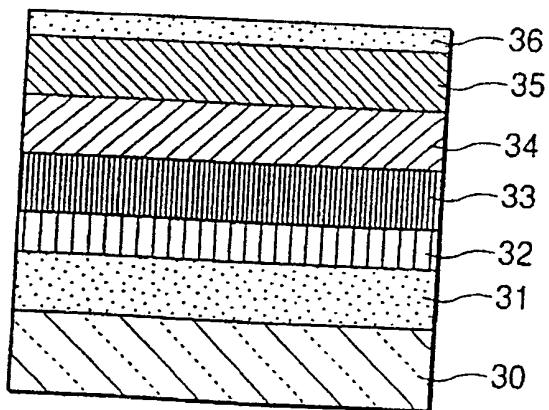


图 7

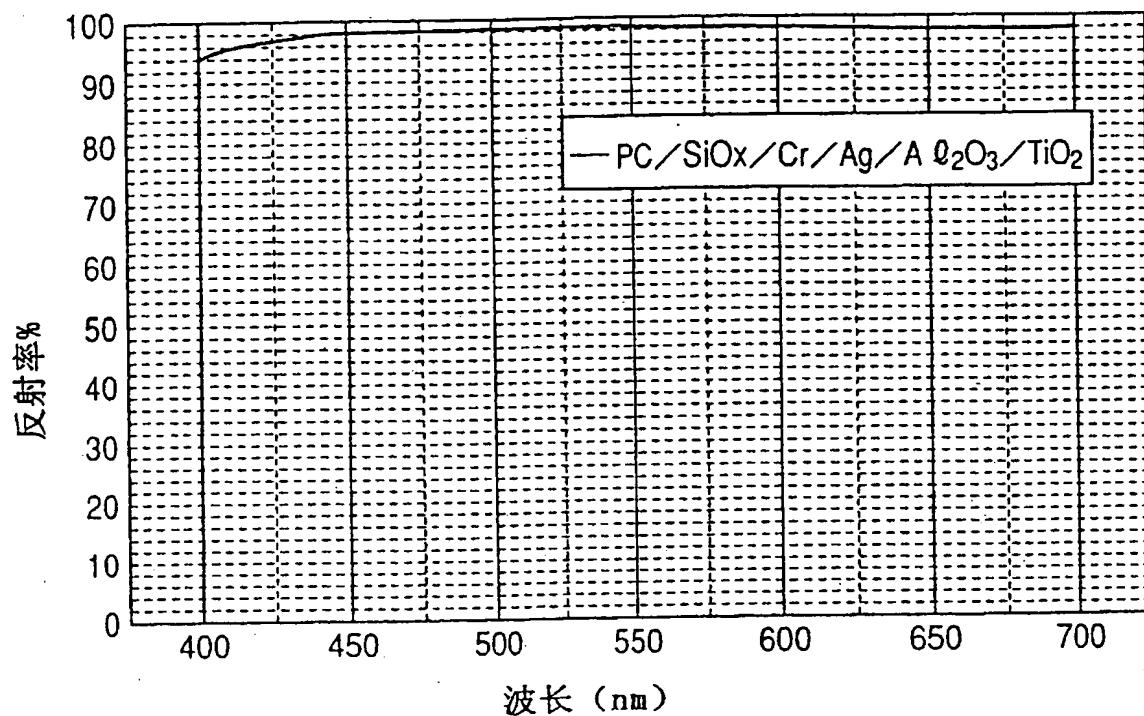
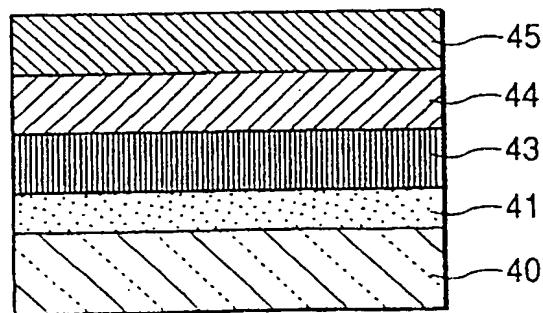


图 8



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**